

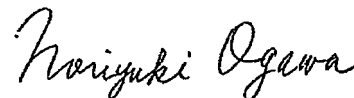
DECLARATION

I, Noriyuki Ogawa, a subject of Japan residing at 19-25, Ikenosato, Otsu-shi, Shiga 520-0827, Japan, solemnly and sincerely declare:

That I have a thorough knowledge of the Japanese and English languages; and

That the attached page contains a correct English translation of the portion enclosed by lines as indicated in the attached Japanese Patent publication No. JP48-89999, which corresponds the contents referred in Supplementary European Search Report issued for European Patent Application Number 05822390.0.

Signed this 16th day of February, 2010

A handwritten signature in cursive script, reading "Noriyuki Ogawa".

Noriyuki Ogawa

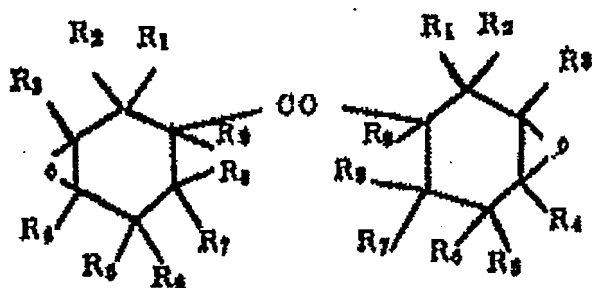
DESCRIPTION

1. Title of the Invention

A PROCESS FOR MAKING HEAT CURABLE POLYMERS

2. Claim

A process for making novel heat curable polymers comprising a step of reacting diepoxide represented by following formula:



wherein R_1 - R_9 represent hydrogen atom or C1-C4 lower alkyl, alone or in combination with one or more polyols and/or one or more polycarboxyl compounds in the presence or absence of polymeric catalysts.

① EP.51986



(特許庁)

特許第 48999 号

昭和 47 年 4 月 2 日

特許庁長官 井土 実 久 殿

1. 発明の名称

新規熱硬化性重合体の製法

2. 発明者

井土 実 久 殿

東京都千代田区九段内 2 丁目 4 番 1 号

(住所)

3. 特許代理人

郵便番号 850

大阪府北区赤見町 1 番地

(207) テックニクス株式会社

代表者 島 田 実

4. 代理人

郵便番号 200

東京都千代田区九段内 2 丁目 4 番 1 号

井土 実 久 殿

(5601) 井土 実 久 殿

(電話 211-8849)

井土 実 久 殿

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-89999

③公開日 昭48.(1973)1124

②特願昭 47-21744

②出願日 昭47.(1972)3.2

審査請求 未請求 (全5頁)

特許庁内整理番号

②日本分類

7311 45

260K21

7311 45

260K211

7311 45

260K0

8915 44

16 D21



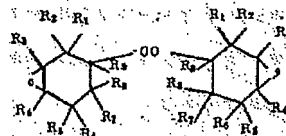
明 細 書

1. 発明の名称

新規熱硬化性重合体の製法

2. 発明の概要

重合触媒の存在又は不存在下に一般式



〔ここで $R_1 \sim R_8$ は水素原子又は炭素数が 1

〜4 の低級アルキル基〕で表わされる ジエ

ボキサイドを単独に、またはジエボキサイ

ドと、ポリホーミル及び／またはポリカルボキ

シル化合物の 1 種又は 2 種以上と反応させ

ることを特徴とする新規熱硬化性重合体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な重合体の製法に関するもので

ある。更に詳しくはビス(3,4-エポキシシクロ

ヘキシル)ケトン¹の熱学的エーテル化及びポリ

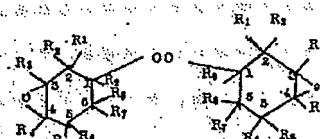
オール、ポリカルボキシル化合物とのエーテル

化、エステル化による新規な重合体の製法に關

するものである。

本発明の要旨は、重合触媒の存在または不存

在下に、一般式



($R_1 \sim R_6$ は水素原子または炭素数が 1~4 の低級アルキル基)

で表わされるジエポキシイドを単独に、または該ジエポキシイドとポリオール及び/またはポリカルボキシル化合物の 1 種または 2 種以上とを反応させることを特徴とする新規重合体の製造方法である。

本発明に用いるジエポキシイドとして特に好ましいものは、上記一般式において $R_1 \sim R_6$ が水素またはメチル基のものであり、例えば、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)ケトン、ビス(3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシル)ケトン、ビス(3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシル)ケトン、ビス(3,4-

エポキシ-2-メチルシクロヘキシル)ケトン等が挙げられる。

これらのジエポキシイド単量体は、相当するビス(3-シクロヘキサニル)ケトンに過酸化水素、過酢酸、過イソ酪酸、過安息香酸等の過カルボン酸と反応させて製造することができる。さらに原料をさかのぼればビス(3-シクロヘキサニル)ケトンは、酸化ジルコニウム、希土類化合物、アルミナ等の触媒に 3-シクロヘキサニル-2-フルアルドまたは 3-シクロヘキサニル-2-カルボン酸を気相で接触させることにより容易に製造することができる。

本発明に用いるポリオールとしては、アルコール性水酸基またはフェノール性水酸基またはアルコール性水酸基とフェノール性水酸基との

両方から成る少なくとも 2 個の水酸基を含む有機化合物が用いられ、具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタジオール、ジエタノールアミン、グリセリン、ペンタエリスリット、レソルシン、多価フェノール、等を示すことができる。

またポリカルボキシル化合物としては、無水ポリカルボン酸、ポリカルボン酸、及びポリカルボン酸エステルが用いられる。そのうちポリカルボン酸としては酢酸、こはく酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。又、無水ポリカルボン酸としては、無水マレイン酸、無水こはく酸、テトラヒドロ無

水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘット酸等が挙げられる。

触媒としては酸性触媒または塩基性触媒が用いられる。

酸性触媒としては、三산화硼素、塩化第二錳、塩化亜鉛、オクタル酸錳等のルイス酸や三산화錳系のエーナレートの如きルイス酸化合物、硫酸、リン酸、トルエンスルホン酸の如き化合物が挙げられる。

塩基性触媒としては、ベンジルジメチルアミトリス(ジメチルアミノ)フェノール、~~水酸化ベンジルトリメチルアミ~~ ~~フェノール~~ (DMP-50) の如きアミンが挙げら

れる。本発明の方法によつて得られる熱硬化性樹脂には、その原料の組合せによつて次のような種

のものがあつた。

a) 炭性炭素存在下にジエポキシイドを反応させて得られるポリエーテル型のホモポリマー

b) 炭性炭素存在下にジエポキシイドとポリオールとを反応させて得られるポリエーテル型ポリマー

c) 炭性又は填炭性炭素の存在下又は不存在下にジエポキシイドとポリカルボキシル化合物の1種以上とを反応させて得られるポリマー

d) 炭性又は填炭性炭素の存在下又は不存在下にジエポキシイドとポリオール、ポリカルボキシル化合物の混合物を反応させて得られるポリマー

これ等の重合体は、原料組成物を25°〜250°の温度で加熱すれば得られる。

特開昭48-89999(3)

炭素使用量は全配合物の0.1%〜5%の範囲

が普通であるが、この範囲前後の量の使用も可能である。

ポリオールの量はヒドロキシル基量/エポキシ基量として0.05〜2.0の範囲で用いられるが、0.1〜0.5が実用上好ましい。

ポリカルボキシル化合物の使用量は炭素の種類により適正使用量範囲が若干異なるが、次の如き使用量範囲が一般に適用できる。

カルボキシル基量/エポキシ基量

炭性炭素のとき 0.5〜1.5

填炭性炭素のとき 1.2〜2.0

無炭素のとき 1.0〜1.8

本発明の方法によつて得られる新規重合体は、化学構造上比較的似ているシクロアリフアツク

型エポキシ樹脂、例えば3,4-エポキシシクロヘキシル-5,4-エポキシシクロヘキシル、カルボキシレート(商品名ナツソソックス221)、あるいはエポキシ樹脂として代表的なエポ/ビス系エポキシ樹脂、例えばエポコート828(商品名、シエル製品)等の従来市販されているエポキシ樹脂と比較して耐熱性、耐水性に富んでおり、また硬化後の重合体は低粘性であるため、塗料や含浸ワニス配合に好適である。

またこの組成物は塗料、被覆物成型組成物及びその類似の目的にも有用である。

以下参考例にて本発明の方法に使用するジエポキシイド単量体の製法を、また実施例、試験例にて本発明の方法、効果を更に具体的に説明

する。参考例

ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)ケトンの製造

1.8のフラスコ中で、1.64g(0.055モル)のビス(6-メチル-3-シクロヘキサニル)ケトンに4.90gの過酢酸の24.2%酢酸エチル溶液(1.19g、1.65モルの過酢酸に相当)を1時間半にわたつて攪拌下に滴下した。その後この状態を50分間保持し、次いで-10°での冷房中に15時間浸漬した。この時点で過酢酸を分析したところ、過剰量の98.7%が消費されていた。次にこの反応溶液を40°に加熱し、1時間半保持した。このときには過酢酸は僅々1.0%消費されていた。この前

液を25 mmHgの圧力下に於いて連続冷却しつゝある1.400gのエチルベンゼンの入つていゝ蒸留缶に滴下した。酢酸、過酢酸、酢酸、及びエチルベンゼンは頂部より溜出させた。滴下が終つた後、低沸点物質は、全部1 mmHgの圧力にて60℃の恒温でストリップして除去した。かくして1.82gの残留生成物が得られ、これを分析したところ、ビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシル)ケトンとしての純度は93.5%であつた。3.2%は未反応のビス(6-メチル-5-シクロヘキシル)ケトンであつて、これは二重結合の定量によつて測定した。0.3%は酢酸であつた。収率は理論値の90.5%に相当していた。

ポリマーとポリエーテルポリマーの製造。

ビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシル)ケトン100gに単位エポキシ当量当り0.3ヒドロキシル当量に相当する1.2,6-ヘキサントリオールとBF₃・モノエチルアミンコンプレックス2gを加え、均一に攪拌した。50℃のオープンでゲル化後160℃/120時間硬化させたところ、バコール硬度40の硬い透明樹脂が得られた。

実施例1

ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)ケトンのホモポリマーの製造

ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)ケトン100gにBF₃・モノエチルアミンコンプレ

ックス4gを加え、均一に攪拌し、110℃のオープンに入れた。ゲル化時間は8分であつた。更に110℃/2時間+180℃/5時間硬化して、重合物のH.D.T(熱変形温度)を測定したところ135℃であつた。

H.D.T.の測定はASTM D-648-4.5 T.Kによつた。

実施例2

ビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシル)ケトンと1,2,6-ヘキサントリオ

実施例3-8

ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)ケトンを下記の如き相々の配合組成で硬化させて重合物を得た。結果を下記に示す。

実施例番号	硬化剤	ポリオール	硬化剤の当量比	硬化剤の種類	硬化剤の当量比	硬化剤の当量比	硬化剤の当量比	H.D.T.℃
3	—	グリセリン	0.1	ヘキサヒドロ無水フタル酸	1.4	160/8	198	
4	メチルアルコール	エチレングリコール	0.15	—	1.0	160/8	180	
5	ベンジルジメチルアミン	トリメチロールプロパン	0.2	無水フタル酸	1.2	—	155	
6	メチルアルコール	—	—	ジイソシアナート	0.5	—	25	
7	DMF-30	PEG	0.2	ジメチルジメチル無水フタル酸	1.4	—	105	
8	—	—	—	ヘキサヒドロ無水フタル酸	1.4	—	180	

注 * リノール酸の二量体

※ グリセリンベースのポリグリセリングリコールで分子量500

試験例

ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)クトンと
その
ンをベースとした配合物重合物(表中のA)の
物性を他の代表的市販エポキシ樹脂(表中のB、
C)と比較したものを下表に示す。

この表より、ビス(3,4-エポキシシクロヘ
キシル)クトンをベースとした配合物は粘度が
低く、重合物は耐熱性の高いことが明らかであ
る。又耐水性も秀れていることがわかる。

	A	B	C
配合組成			
ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)クトン	100 部	—	—
ナフソノブタジ	2.21	100 部	—
エポコート	2.22	—	100 部
ヘキサヒドロ無水アズル酸	2.1%	2.1%	2.1%
エチレンジアミン	2.3%	2.3%	—
ベンジルジメチルアミン	0.5%	0.5%	0.5%
配合物粘度			
初期	80(30°C)	185(30°C)	220(30°C)
2hr後	150(%)	400(%)	400(%)
20hr後	400(%)	2,520(%)	2,520(%)
硬化条件	120°C/1h+180°C/1h+200°C/4h		
重量増大			
25°C	5,200	6,500	4,810
100°C	5,300	4,500	3,850
150°C	5,250	4,500	900
180°C	4,300	3,600	—
煮沸水中200hr後の増大率(g/g)	4,960	4,130	4,300

* 測定法: JIS K 5702

** : JIS K 5711

以上

特許出願人 ナツソ株式会社

代理人 弁護士 佐々井 彌太郎

E 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
(2) 発 任 状 1 通
(3) 願 望 書 本 1 通

G 前記以外の発明者

神奈川県横浜市金沢区乙船町44番地
岡 本 敏 彦

神奈川県横浜市金沢区乙船町21番地
佐 藤 賢 一

ナツソナショナル

千葉県千葉市千城台西1丁目36番2号

クボタ 洋
久保田

以上